Prix Flon 1907

Flon

31

Mémoire présenté
pour le prix Flon
par M. Daufresne

1907

Etude chimique des composants

de l'essence d'estragon

L'essence d'estragon (artemisia dracunculus - Synanthérées) quoique très employée par l'industrie de l'alimentation pour la préparation de certaines conserves, n'a été étudiée que d'une façon incomplète et seulement à de rares intervalles.

Le premier en date des auteurs qui s'occupèrent de cette essence, est Laurent (1) qui en 1840 détermina ses constantes physiques et son action vis à vis de quelques réactifs, Gerhardt (2), l'année suivante, compléta ou plutot rectifia quelques unes des conclusions de Laurent, et ce n'est ensuite que vers 1893, que quelques chimistes s'occupèrent presque simultanément de l'essence d'estragon, fixèrent la nature du composant principal l'estragol et rectifièrent quelques inexactitudes.

Le travail le plus important de cette époque est celui de Grimaux (3). Quoique ce chimiste se soit spécialement attaché à démontrer la nature allylique de l'estragol et sa transformation en anéthol (dérivé isoallylique), il a eu l'occasion de fournir sa contribution à l'étude de l'essence d'estragon, en annonçant le premier l'absence d'anéthol, qui était considéré jusqu'alors par les livres classiques (4) comme composant de l'essence.

---

(1) Laurent - C.R. t X. p 931 . id. t. 12 p. 764
(2) Ann Phys Ch 3e série t. 7 p 279
(3) C.R. t. 117 p. 1089
(4) Dict. de Wurtz - Manuel de chimie de Beilstein.

Dans ce mémoire je me suis attaché à déterminer les principaux constituants de l'essence d'estragon et à en poursuivre l'étude chimique. J'ai pu constaté la présence de terpènes à faible densité qui ne sont ni du myrcène ni du limonène et dont l'étude n'a pas encore jusqu'ici été couronnée de succès. J'ai isolé 60% d'estragol (qui a été caractérisé par sa transformation en acide para méthoxy phénylacétique) et dont j'ai préparé quelques dérivés nouveaux. Enfin j'ai observé la présence d'une aldéhyde nouvelle, non encore décrite dans la littérature chimique et dont j'ai pu établir la constitution.

Ce travail comprend donc :

I° Fractionnement et composition de l'essence

II° Examen des terpènes

III° Contribution à l'étude chimique de l'estragol

IIII° Constitution et synthèse de l'aldéhyde

L'essence d'estragon qui a servi à cette étude est une huile fluide, très faiblement colorée en jaune verdâtre, d'odeur aromatique un peu anisée, de saveur térébenthinée et piquante.
$D_{22} = 0,942$

Soumise à la distillation à la pression ordinaire ($H = 758^{mm}$) le point d'ébullition moyen est de 215°.

Avec un échantillon de 30 gr, on a obtenu :

6 gr	passent de	198 à 203°
3 "	" "	203 - 208
5 "	" "	208 - 213
11 "	" "	213 - 218
1 "	" "	218 - 223

au-dessus de 223° le résidu (4 gr.) commence à se décomposer avec perte d'eau.

Distillation fractionnée de l'essence d'estragon.

La distillation fractionnée a été faite sur 600 gr d'essence et sous pression réduite, dans un appareil muni d'une colonne de Vigreux de 20 centimètres de hauteur.

Le tableau suivant résume l'opération :

vide	température	poids	densité
13 m	70 - 75°	25 gr	D_{14} = 0,835
"	75 - 80	33	D_{13} = 0,848
"	80 - 85	40	D_{21} = 0,860
"	85 - 90	27	D_{22} = 0,884
"	90 - 95	29	D_{22} = 0,926
"	95 - 100	365 gr	D_{22} = 0,964
14 mm	100 - 110	9	
"	110 - 120	7	
"	120 - 130	4	
"	130 - 140	3	
"	140 - 150	2	
"	150 - 165	4	
"	165 - 175	6	D_0 = 1,137

Déjà pendant le dernier fractionnement 165-175° le produit qui passe commence à se colorer ; au-dessus la perte d'eau devient telle que l'on a dû arrêter l'opération. Il reste dans le ballon un résidu d'une cinquantaine de grammes de consistance pâteuse.

On voit par le tableau ci-dessus que l'essence d'estragon contient environ :

30% d'hydrocarbures bouillant de 70 à 95° s/ 13 mm et de formule $C^{10}H^{16}$
60% d'estragol (5) " 95 à 100 "
et seulement 1 % d'aldéhyde (6) " 165 - 175 s/ 14 mm

---

(5) Bertram et Walbaum - (Ar. t. 235 p. 179-182) ont trouvé 67,8 % de rendement en estragol dans une essence d'origine allemande

(6) Cette teneur en aldéhyde est très variable : dans une essence venant de Grasse, je n'en ai isolé que 0,860 % (du poids de l'essence), alors qu'un autre échantillon d'essence en contenait 3,6 %.

Examen des terpènes.

Leur densité est très faible et pouvait faire croire à la présence du myrcène ou de l'ocymène, mais malgré une série de distillations effectuées dans le vide et à la pression ordinaire, la densité ne s'est pas abaissée au-dessous de 0,842 à 0°. La présence de quantités notables de ces deux carbures est donc inadmissible. D'autre part, les portions distillant entre 175-180° à la pression ordinaire n'ont pas donné de tétrabromure cristallisé caractéristique du limonène.

Dans les parties hautes de l'essence (165-175° sous 14mm) on note un point fixe : 170-171°. Le produit qui distille alors se combine instantanément au bisulfite et recolore le bisulfite de rosaniline. C'est une aldéhyde, non encore décrite, dont l'étude fera l'objet de la dernière partie de ce travail.

Contribution à l'étude chimique de l'estragol.

Historique.

L'estragol dont l'étude au début a été confondue avec celle de l'essence d'estragon, est l'éther méthylique d'un phénol : le para-allyl-anisol

$CH^2 = CH = CH^2$ / $O.CH^3$ (formule développée : noyau benzénique portant en para $CH^2 = CH = CH^2$ et $O.CH^3$)

Laurent (7) établit sa composition centésimale, étudia le produit de l'action de l'acide azotique : l'acide draconique, celle de l'acide sulfurique : l'acide sulfo-draconique, dont le sel barytique est soluble; il prépara de même les dérivés nitrés, chlorés, bromés.

Gerhardt (8) identifia l'acide draconique de Laurent avec l'acide

---

(7) Laurent - C.R. t.10 p.531 — Id. t.12 p.764 — Revue Scientifique t.10 p.5

(8) Gerhardt - Ann. Phys. Ch. - 3e série t.7 p.275

anisique obtenu par Cahours à partir de l'essence d'anis. Mais la constitution de l'estragol restait encore très obscure. Une série de travaux venaient d'être faits sur des essences semblables : Tiemann (9) notamment avait montré la facilité avec laquelle la chaîne latérale allylique de l'eugénol, se transforme sous l'influence de la potasse alcoolique en son isomère propénylique, pour donner l'isoeugénol

$$C_6H_3(OH)(O.CH^3)-CH^2-CH=CH^2 \rightarrow C_6H_3(OH)(O.CH^3)-CH=CH-CH^3$$

S'inspirant de ces travaux, Grimaux soumit à une ébullition potassique de 24 heures, de l'estragol qu'il transforma presque intégralement en anéthol dont la constitution avait été nettement établi par la synthèse de Perkin (10) ce fait mettait clairement en lumière la nature allylique de la chaîne latérale de l'estragol qui possède bien la formule suivante :

$$C_6H_4(O.CH^3)-CH^2-CH=CH^2$$

Eyckmann (11) quelques années auparavant l'avait d'ailleurs obtenu par méthylation du chavicol (de l'essence de bétel), $OH-C^6H^4-CH^2-CH=CH^2$, sans toutefois que l'identification apparaisse encore aujourd'hui comme parfaite.

Mr Tiffeneau (12) compléta ces divers travaux en réalisant la synthèse de l'estragol par l'action de l'iodure d'allyle sur le dérivé magnésien du para-bromo-anisol. ~~Mr Moureu~~

Cette synthèse avait été tentée vainement par Mr Moureu (13) qui cependant avait obtenu celle du méthyleugénol.

---

(9). Tiemann - B. ch. G. t. 27 p. 2580
(10). Perkin - Chemical News t. 35 p. 272
(11) B. ch. G. - t. 22 p. 2739
(12). Tiffeneau - B. soc. ch. t. 29 p. 1157 - voir également { Barbier et Grignard - B. soc. Ch. t. 31 p. 841 ; Verley - brevet allemand 154654.
(13). Moureu - B. soc. ch. (3) t. 13 p. 1043 - t. 15 p. 651

La présence de l'estragol (méthylchavicol) fut d'abord constatée au Laboratoire de MM. Schimmel et Cie[14] dans l'essence d'écorce d'anis, puis dans celle d'estragon.

Depuis de nombreux auteurs ont signalé la présence de l'estragol dans les essences de basilic de la Réunion[15], de cerfeuil[16], de badiane de Chine et de fenouil amer[17].

Caractères.

L'estragol est un liquide à odeur d'estragon faiblement anisée, il a comme densité $D_{21} = 0,9645$. Il donne un dibromure[18] huileux bouillant à 188-192° sous 15^{mm} $D_{17} = 1,639$ et un tribromure[19] fondant à 62°,4. Si l'on répète l'expérience de Grimaux avec la potasse alcoolique, son point de ébullition et sa densité augmentent, on obtient l'anéthol.

Les agents oxydants se conduisent diversement vis à vis de l'estragol : ainsi l'acide azotique ordinaire à chaud donne de l'acide anisique $O.CH^3 - C^6H^4 - CO^2H$ fondant à 184° ; mais cette réaction offre peu d'intérêt sauf pour l'établissement de sa constitution ; l'oxydation ménagée va être plus longuement étudiée.

Action du permanganate de pot. en solution neutre et froide.

Cette oxydation a déjà été réalisée par Bertram et Walbaum[20] avec le permanganate acétique ; je l'ai effectuée à nouveau pour bien m'assurer que l'estragol était le constituant unique de la portion et pour tenter d'isoler le glycol.

On prépare une solution de permanganate de potasse au 1/200e à laquelle on ajoute peu à peu l'estragol

(14) Bericht von Schimmel – avril 1892 – p. 17 et p. 40

(15) J. Dupont et Guerlain – B. soc. ch. t. 19 p. 151

(16) Charabot et Pillet id. t. 21 p. 368

(17) Tardy. B. soc. ch. t. 27 p. 990

(18) Tiffeneau et Daufresne C.R. t. 144 p. 924 – B. soc. ch. (4) t. 1 p. 106

(19) Hell et Gaab. D. ch. G. t. 29 p. 344

(20) Bertram et Walbaum = Ar. t. 235 p. 179-182

en agitant longuement après chaque addition du carbure. L'oxydation se produit très rapidement mais sans échauffement notable étant donné la masse énorme du solvant inerte ; on continue l'agitation pendant 2 heures, lorsque tout le produit est ajouté.

La quantité de permanganate employé a été de 30gr pour 20gr d'estragol.

La réaction terminée on décolore l'excès de permanganate par la quantité strictement nécessaire de bisulfite et distille à feu nu dans un grand ballon la totalité du liquide jusqu'à ce qu'on ait recueilli 500cc de distillat ; l'excès du carbure accompagné de produits d'oxydation incomplète est entraîné mécaniquement par le liquide qui distille.

La solution restée dans le ballon est concentrée dans le vide et épuisée à l'éther. Le produit de l'évaporation de l'éther est presque insignifiant et on n'a pas pu le caractériser comme glycol de l'estragol.

L'eau neutre épuisée à l'éther est acidifiée par l'acide chlorhydrique étendu ; elle abandonne des cristaux d'acide impur. On les recueille par essorage et on les purifie par dissolution dans le carbonate de soude, lavage de la solution sodique à l'éther et finalement précipitation par un acide fort.

Le point de fusion du produit brut ainsi obtenu est de 84°, après une cristallisation dans l'alcool aqueux, il est de 86° : c'est de l'acide paraméthoxyphénylacétique $O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CO^2H$.

Les eaux mères dont on a séparé l'acide brut ne font pas effervescence avec les acides (absence d'acide carbonique) mais elles réduisent le nitrate d'argent à l'ébullition. Le $CH^2=$ terminal s'est donc éliminé à l'état d'acide formique et non d'acide carbonique ; l'équation totale est :

$$O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CH=CH^2+O^4=O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CO^2H+H.CO^2H$$

Hydrogénation de l'estragol.

L'hydrogénation de l'estragol a été tentée par Klages (21). Mais alors que par le sodium et l'alcool absolu, il transforma presque quantitativement l'anéthol en para n. propylanisol il ne put obtenir le même résultat avec l'estragol.
Le procédé de réduction que j'ai employé est celui de MM Sabatier et Senderens (22).

60gr d'estragol ont été hydrogénés par passage dans un tube contenant de l'oxyde de nickel préalablement réduit par l'hydrogène et maintenu à une température de 200°. Le produit recueilli après l'opération est séché sur du sulfate de soude. Sa densité est de 0,939 à 20°, il fixe une très faible quantité de brôme et bout intégralement entre 210° et 215° à la pression ordinaire. Pour éliminer les dernières traces d'estragol non hydrogéné, on le traite par le permanganate au 1/200e, on observe une légère réduction de la liqueur permanganique. On décolore au bisulfite et distille dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant, l'eau qui distille entraîne le carbure; on l'isole par épuisement à l'éther et le distille à la pression ordinaire, il bout à 214-215° $D_{21} = 0,932$ il ne fixe plus de brôme. Ces constantes sont celles du para. n. propylanisol.

Action de l'acide hypoiodeux sur l'estragol.

L'iodhydrine de l'estragol a été préparée pour la première fois par M. Bougault (23) lorsqu'il étudia l'action de l'iode et de l'oxyde mercurique, sur les essences à chaîne latérale

---

(21) Klages = D. ch G. t.12 p. 1436-41.

(22) L'hydrogénation analogue de la chaîne allylique du safrol a fait l'objet d'une récente communication par M. Delange à la société chimique (10 mai)

(23) Thèse Doctorat ès Sciences - 1902

allylique et propénylique. Il constata que l'oxyde jaune transforme presqu'intégralement en aldéhydes hydratropiques les iodhydrines préparées à partir des composés à chaîne propénylique : anéthol, isosafrol, isoeugénol etc. alors qu'il est sans action sur celles dérivées des carbures à chaîne allylique : estragol, safrol, eugénol. C'est suivant la méthode qu'il indique que cette iodhydrine a été préparée.

Le principe est le suivant : fixation sur la double liaison de l'estragol, de l'acide hypoiodeux qui prend naissance dans l'action de l'iode sur l'oxyde mercurique en présence d'eau :

$$2(O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CH=CH^2)+I^4+HgO+H^2O=HgI^2+2(O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CH.OH-CH^2I)$$

à vrai dire, on ne connait pas exactement la constitution de l'~~ea~~ iodhydrine ainsi formée, à laquelle on pourrait aussi bien assigner le schéma :

$$O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CH.I-CH^2.OH.$$

Mais des raisons d'analogie portent à croire que l'on doit préférer la première formule à la seconde ; d'ailleurs son indifférence vis à vis de l'oxyde jaune serait inexplicable, si l'on ne supposait que l'iode doit sa stabilité à la position qu'il occupe (carbone primaire).

Le mode opératoire est le suivant :

On dissout 30 gr d'estragol dans 125 cc d'éther saturé d'eau, on ajoute 22 gr d'oxyde mercurique finement pulvérisé et peu à peu 51 gr d'iode, en ayant soin d'agiter et d'attendre que le liquide se décolore avant chaque nouvelle affusion du métalloïde. L'opération quoique moins rapide et moins nette qu'avec l'anéthol marche bien. Lorsque l'iode cesse de s'absorber, on essore le précipité de biiodure et le rince à l'éther. Les liqueurs éthérées sont réunies, lavées avec une solution d'iodure de potassium légèrement bisulfitée

lavés au carbonate de soude, à l'eau enfin séchés. L'éther est évaporé dans le vide.

On obtient un résidu visqueux, brun, se résinifiant au contact de l'air et qu'on ne peut distiller même dans le vide, c'est l'iodhydrine de l'estragol :

$$C_6H_4(OCH_3)-CH_2-CH.OH-CH_2I$$

sur laquelle nous étudierons successivement l'action de la potasse alcoolique et celle de la diméthylamine.

Action de la potasse alcoolique sur l'iodhydrine.

L'iodhydrine préparée par le procédé indiqué plus haut, est ajoutée par petites quantités à 15g de potasse caustique préalablement dissoute dans 4 fois son poids d'alcool à 90°.

Il se précipite immédiatement des cristaux pulvérulents d'iodure de potassium. On achève la réaction par chauffage au B. M. dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Au bout d'une heure, on distille l'alcool et verse le résidu dans 500cc d'eau. Il se sépare une huile brune que l'on décante.

Par distillation dans le vide, vers 152° sous 14mm, on recueille 15g de produit c'est l'oxyde d'éthylène correspondant (24) à l'iodhydrine de l'estragol :

$$C_6H_4(OCH_3)-CH_2-CH.OH-CH_2I \xrightarrow{-HI} C_6H_4(OCH_3)-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2} \qquad D_0 = 1,096$$

---

(24) Cet oxyde avait déjà été obtenu par MM. Fourneau et Tiffeneau (C. R. Ac. Sc. t. 140 p. 1595 – ib. t. 141 p. 662) par l'action de la potasse sèche sur la solution éthérée de l'iodhydrine ; toutefois leur produit était impur $d_0 = 1,149$; la potasse alcoolique constitue donc un procédé de préparation plus régulier. L'aldéhyde provenant de son isomérisation n'avait pas été complètement identifiée par ces auteurs.

Il ne donne ni oxime, ni semicarbazone, ni combinaison bisulfitique.
Par distillation à la pression ordinaire, l'oxyde de l'estragol s'isomérise en aldéhyde paraméthoxyhydrocinnamique bouillant à 265° (HV.)

$$CH_3O-C_6H_4-CH_2-\underset{O}{CH-CH_2} \longrightarrow CH_3O-C_6H_4-CH_2-CH_2-CHO$$

recolorant instantanément le bisulfite de ~~soude~~ rosaniline et que l'on a caractérisé par le point de fusion de son acide :

$$CH_3O-C_6H_4-CH_2-CH_2-CO_2H$$

para méthoxy hydrocinnamique fondant à 101°

et celui de sa semicarbazone : 182°.
Cette isomérisation, qui pour être curieuse, n'en est pas moins normale, est assez fréquente dans la série des oxydes d'éthylènes.

Action de la diméthylamine sur l'iodhydrine.

On introduit dans un tube scellé : 18gr d'iodhydrine et 20gr de solution benzénique de diméthylamine à 30%. On laisse en contact 12 heures. La réaction commence à froid, car il se forme déjà des cristaux d'iodhydrate de base. On chauffe progressivement au B.M. jusqu'à atteindre l'ébullition, que l'on maintient pendant 4 heures.

$$O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CH.OH-CH^2.I + 2NH(CH^3)^2 = O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CH.OH-CH^2-N\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} + NH(CH^3)^2, HI$$

On laisse refroidir lentement et on ouvre le tube avec les précautions d'usage. Les cristaux d'iodhydrate de diméthylamine, sont essorés et lavés à la benzine. Les liqueurs benzéniques sont épuisées en 3 fois avec 60cc d'acide chlorhydrique au 1/5, puis cette solution chlorhydrique est lavée deux fois à l'éther.
L'amino-alcool est ensuite mis en liberté par la soude caustique employée en léger excès. On épuise à l'éther et

et distille le résidu de l'évaporation de l'éther.

On obtient 4gr de produit bouillant à 166-167° sous 12mm
$D_0 = 1,038$, sa formule est la suivante :

$$C_6H_4 \begin{cases} CH^2-CH.OH.CH^2-N \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ O.CH^3 \end{cases}$$

Analyse : N % trouvé 7,011, 6,933 calculé p. $C^{12}H^{19}O^2N$ 6,69 %

On prépare le dérivé benzoylé : 0,50 de base sont dissous dans 1cc de benzine et additionnés de la qté théorique (0,35) de chlorure de benzoyle en solution dans 1cc de benzine. Il se produit un léger échauffement, mais le dérivé benzoylé cristallise difficilement. Il est recristallisé dans un mélange d'acétone et d'éther, il fond à 98°.

Préparation du glycol de l'estragol

Les essais de préparation de ce glycol, ont été aussi nombreux que peu couronnés de succès. On a tenté successivement la saponification du dibromure $O.CH^3-C^6H^4-CH^2-CH.Br-CH^2.Br$. par le carbonate de potasse en solution aqueuse, par l'acétate de potasse en solution alcoolique et saponification ultérieure, puis enfin par l'acétate de plomb en solution ~~alcoolique~~ acétique. Aucun de ces procédés ne donne le glycol cherché.
Cet insuccès doit être dû à la stabilité d'un atome de brome (probablement celui de l'extrémité de la chaîne) qui ne peut se détacher dans ces conditions. En effet au lieu d'obtenir un diacétate de glycol, on obtient une acétobromhydrine de constitution probable :

$$C_6H_4 \begin{cases} CH^2-CH(CH^3.CO^2)-CH^2.Br \\ O.CH^3 \end{cases}$$

Elle bout à 198-199° sous 12mm $D_0 = 1,488$

Analyse :	Br %	trouvé	27,04	calculé p. $C^{12}H^{15}O^3Br$	27,87
	$CH^3.CO^2H$ %	"	19,1	" " "	20,9

Étude spéciale de l'aldéhyde isolé de l'essence d'estragon —

Lorsqu'on distille dans le vide les portions hautes de l'essence d'estragon, on note un point fixe à 170° sous 13-14^{mm}, à cette température en même temps qu'un peu d'eau, on recueille un produit à odeur très fine d'encens, jaunâtre, visqueux, de saveur sucrée et piquante, recolorant instantanément le bisulfite de rosaniline, fixant le brôme, donnant une combinaison bisulfitique cristallisée. $D_0 = 1,137$

Ce rapide examen indique nettement la présence d'une liaison éthylénique et d'un groupement fonctionnel aldéhydique dans la molécule de cette nouvelle substance.

Cette aldéhyde fut d'abord purifiée par son passage à l'état de combinaison bisulfitique, mais sa régénération en est difficile et on est obligé d'employer la soude caustique ou l'acide sulfurique pour y arriver, le carbonate de soude à l'ébullition ne la décomposant que très faiblement.

L'aldéhyde cinnamique se conduit d'une façon analogue vis à vis du bisulfite.

L'analyse a donné les résultats suivants :

C %	trouvé 72,96	calculé p. $C^{10}H^{10}O^2$	74,07
H %	" 7,08	" "	6,317

Ces résultats peu parfaits sont acceptables pour un corps d'obtention et de purification difficiles.

L'oxime, se prépare en partant de la combinaison bisulfitique, qui est traitée à molécule égale par du chlorhydrate d'hydroxylamine ; les solutions de ces deux corps sont mélangées dans une petite ampoule à décanter et agitées avec de l'éther. Par évaporation, ce dernier abandonne des cristaux fondant à 152°, après purification à 156°-157°

Avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en

milieu hydro alcoolique, il se dépose instantanément de fines aiguilles de semicarbazone, très peu solubles dans la benzine, davantage dans l'alcool et fondant à 220°.

Analyse N % trouvé 19,4 calculé p. $C^{11}H^{13}O^{2}N^{3}$: 19,18

Traité par l'oxyde d'argent en présence de chaux, ce produit aldéhydique donne un acide fondant à 165°, et qui après deux cristallisations dans un mélange d'éther de pétrole et de benzine fond à 168°.

Le produit ainsi caractérisé par les points de fusion de son oxime, de sa semicarbazone, de son acide, fut alors soumis à une oxydation permanganique en milieu acide et à chaud : dans le but d'établir sa constitution.

<u>Oxydation par le permanganate acide.</u>

On chauffe deux heures au B.M., 100 g d'une solution de permanganate de pot. au 1/20e, additionnée de 10 gttes d'acide sulfurique avec 1 g de l'aldéhyde à étudier.

On décolore ensuite au bisulfite, on lave à l'éther la solution potassique des acides formés et on précipite par l'acide sulfurique dilué. On recueille par essorage les cristaux d'acide, on les purifie par dissolution dans le carbonate de soude, lavage de cette solution à l'éther et reprécipitation par SO^4H^2 dilué.

Le point de fusion de l'acide ainsi obtenu est 179° après cristallisation dans l'alcool aqueux puis dans l'éther de pétrole il s'élève jusqu'à 184°.

L'acide anisique fond lui aussi à 184° [CO^2H / $O.CH^3$]

Analyse :		trouvé	calculé p. $C^8H^8O^3$
	C %	63,57	63,16
	H %	5,51	5,263

Résumons les propriétés du corps que nous venons d'étudier

1° il possède les réactions des aldéhydes

2° il fixe le brome

3° sa formule brute correspond à $C^{10}H^{10}O^{2}$

4° oxydé par le permanganate concentré il donne de l'acide anisique.
Le groupement aldéhydique CHO et la liaison éthylénique sont donc situés l'un et l'autre sur une seule chaîne latérale qui est elle-même fixée en para sur un noyau anisique.
D'autre part comme la formule brute est $C^{10}H^{10}O^2$, deux schémas sont seuls possibles :

soit : $CH = CH - CHO$ (noyau, $O.CH^3$) et $C \lessgtr ^{CH^2} _{CHO}$ (noyau, $O.CH^3$)

Une oxydation ménagée par le mélange sulfo-chromique eût permis d'élucider ce point, mais le manque de substance rendit cette vérification impossible.
C'est alors que pour tourner cette difficulté, j'ai tenté la reproduction synthétique de l'aldéhyde para méthoxy cinnamique, ce qui m'a permis de l'identifier avec l'aldéhyde qui nous occupe leurs constantes physiques coïncidant parfaitement de même que celles de leurs dérivés.

Synthèse de l'aldéhyde para méthoxy cinnamique.

Dans l'industrie pour préparer synthétiquement l'aldéhyde cinnamique on condense en présence de soude caustique, de l'aldéhyde benzoïque avec de l'acétaldéhyde. Il se forme probablement par aldolisation un produit intermédiaire qui par perte d'eau donne l'aldéhyde cherché. C'est ce procédé que j'ai employé.
Dans un flacon d'un litre contenant 100 gr d'alcool à 90° et 500 gr d'eau, on ajoute 40 gr d'aldéhyde anisique 30 gr d'acétaldéhyde et 10 cc d'une solution de soude caustique au 1/10e
On agite vigoureusement la masse tout en la maintenant à une température de 30°.
Le liquide prend un aspect laiteux, puis jaunit en même temps qu'il se sépare une huile dense et très colorée.

Au bout de 48 heures de contact, après avoir neutralisé le liquide par l'acide acétique, on décante l'huile et on la rectifie dans le vide - sous 12 mm - l'aldéhyde anisique qui n'a pas réagi passe entre 140 et 160°. il distille de 170 à 190° un produit jaune à odeur peu agréable (mélangé d'eau) c'est l'aldéhyde paraméthoxycinnamique impur.

$$C_6H_4(CHO)(O.CH_3) + CH_3.CHO = C_6H_4(CH.OH-CH_2.CHO)(O.CH_3) = C_6H_4(CH=CH-CHO)(O.CH_3)$$

à la pression ordinaire, elle distille à 285-290° (HN)

Son oxime purifiée par cristallisation dans la benzine fond à 158°. sa semicarbazone, insoluble dans la benzine, soluble dans l'alcool à 96°, à 220°. L'acide paraméthoxycinnamique déjà connu (25) il fond à 170°.

Si l'on considère les points de fusion de la semicarbazone de l'oxime, de l'acide obtenus avec l'aldéhyde paraméthoxycinnamique, on constate qu'ils sont identiques à ceux des dérivés correspondants de son isomère naturel de l'essence d'estragon.

Ce fait vient confirmer l'hypothèse émise dans le paragraphe consacré à son étude et à l'établissement de sa formule de constitution :

$$C_6H_4(CH=CH-CHO)(O.CH_3)$$

(25) Eigel - B. ch. G. t. 20 - p. 2530

Résumé.

1° Composition de l'essence d'estragon :

30 % de terpènes

60 % d'estragol

1 % d'aldéhyde paraméthoxycinnamique.

2° Étude des terpènes.

Leurs constantes physiques les placent entre le myrcène et le limonène leur identification n'est pas achevée.

3° Étude de l'estragol :

Oxydation : Le permanganate de K neutre à 0,50 % le transforme en acide méthoxyphénylacétique sans formation sensible de glyco-estragol.

Hydrogénation : la chaîne latérale est complètement hydrogénée par la méthode de Sabatier ; on obtient le para n. propylanisol.

Le dibromure d'estragol traité par l'acétate de plomb donne l'acétobromhydrine

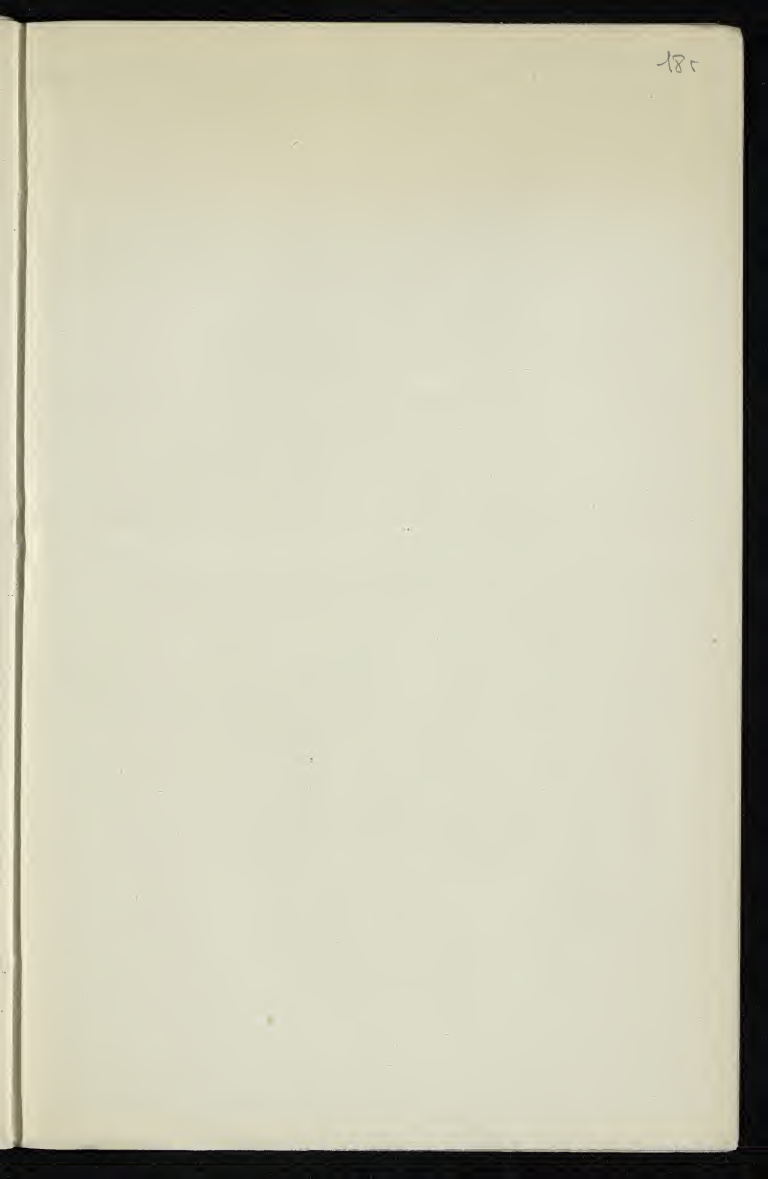
L'iodhydrine de l'estragol, a été transformée en oxyde d'éthylène, dont l'isomérisation en aldéhyde paraméthoxyhydrocinnamique a été démontrée.
On a de plus transformé cette iodhydrine, par la méthode de M. Fourneau, en paraméthoxyéphédrine, dont on a préparé le chlorhydrate du benzoylé

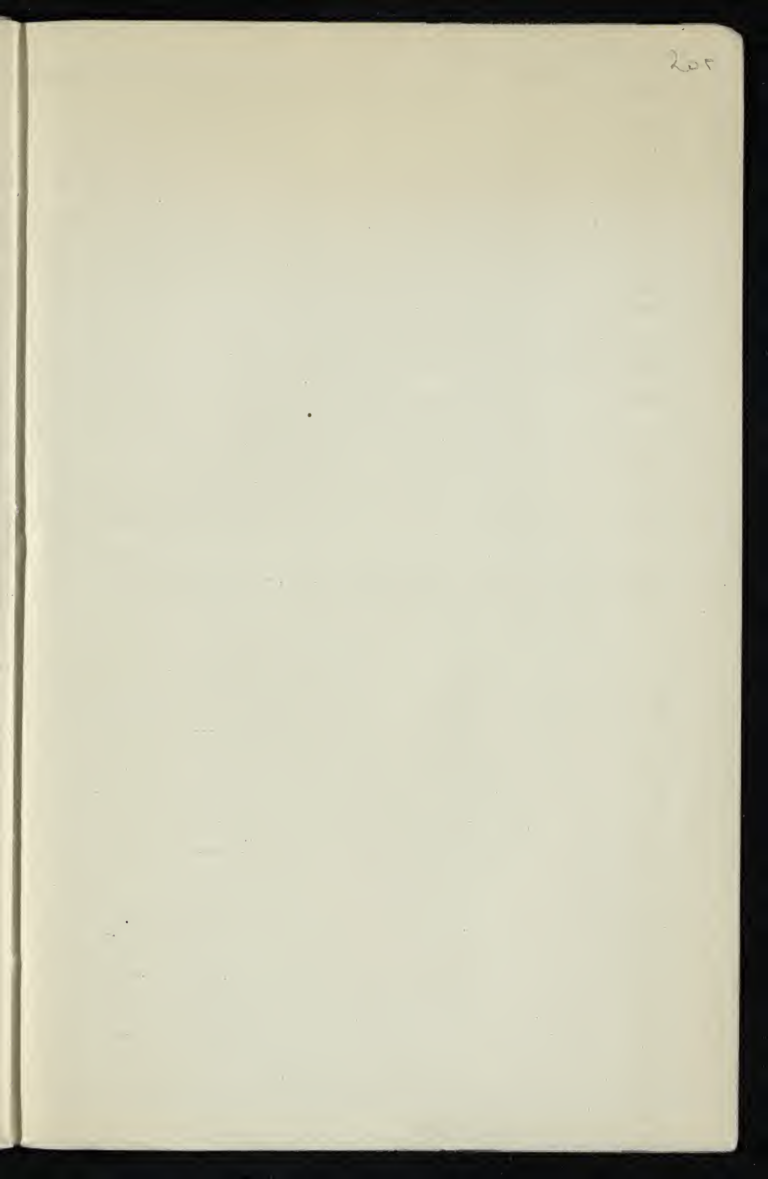
4° Étude de l'aldéhyde de l'essence d'estragon.

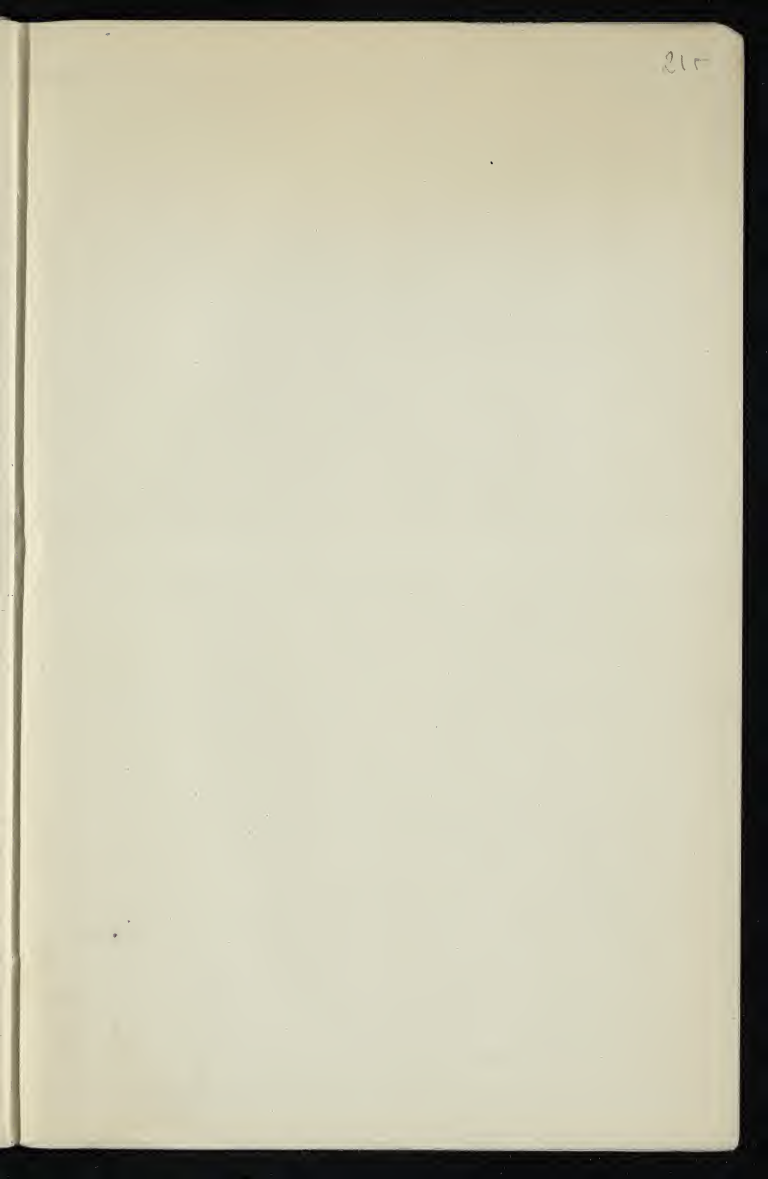
Recherches analytiques : L'oxydation de cette aldéhyde, ses constantes physiques, ses propriétés, son analyse et celle de ses dérivés ont démontré sa constitution :

$$\underset{(1)}{O.CH^3} - \overset{(4)}{C^6H^4} - CH = CH - CHO$$

Recherches synthétiques : La condensation de l'aldéhyde anisique et de l'aldéhyde ordinaire a fourni synthétiquement de petites quantités de cette aldéhyde




205


215